VERFAHREN ZUR HOLZBEHANDLUNG

*p*Publication number: DE2823574

Publication date: 1978-12-21

Inventor: KELSO JUN WILLIAM CHEATOM

Applicant: FOREST PROD UTIL LAB

Classification:

- international: B27K3/08; B27K3/32; B27K3/52; B27K3/02; B27K3/16;

B27K3/52; (IPC1-7): B27K3/08; B27K3/32; B27K3/50

- European: B27K3/08; B27K3/32; B27K3/52 Application number: DE19782823574 19780530

Priority number(s): US19770801953 19770531; US19770836943 19770927;

US19770836985 19770927; US19770836986 19770927

more >>

Also published as:

JP54095703 (A)

CB1604803 (A)

ES470276 (A)

CH624339 (A5)

FR2392786 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for DE2823574

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Offenlegungsschi

2

0

Aktenzeichen:

P 28 23 574.7

0

Anmeldetag:

30. 5.78

Offenlegungstag:

21. 12. 78

3

Unionspriorität:

Ø Ø Ø

31. 5.77 V.St.v.Amerika 801953 27. 9.77 V.St.v.Amerika 836985

27. 9.77 V.St.v.Amerika 836943 27. 9.77 V.St.v.Amerika 836886

(S) Bezeichnung:

Verfahren zur Holzbehandlung

Anmelder:

Forest Products Utilization Laboratory, State College, Miss. (V.St.A.)

Ø

Vertreter:

Berg, W.J., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat.; Stapf, O., Dipl.-Ing.;

Schwabe, H.-G., Dipl.-Ing.;

Sandmair, K., Dipl.-Chem. Dr.jur. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte,

8000 München

0

Erfinder:

Kelso jun., William Cheatom, Starkville, Miss. (V.St.A.)

....

DR. BERG DIPL. ING. STAPF DIPL.-ING. SCHWABE DR. DR. SANDMAIR

2823574

PATENTANWÄLTE

Postfach 86 02 45, 8000 München 86

Anwaltsakte 29 177

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Behandlung von Holz, dad urch gekennzeich net, daß man das Holz bei einem Anfangsdruck in einen Druckbehandlungsbehälter gibt, eine wässrige Behandlungsflüssigkeit in den Behälter einführt, den Druck im Behälter zur Imprägnierung des Holzes mit der Behandlungsflüssigkeit oberhalb des Anfangsdrucks erhöht, den Druck im Behälter aufrechterhält, um die Behandlungsflüssigkeit im Holz zu belassen bis die in der Behandlungsflüssigkeit enthalten Behandlungsmaterialien im Holz gebunden oder abgelagert sind, dann den Druck im Behälter bis zum oder unterhalb des Anfangsdrucks reduziert, damit die verbrauchte Behandlungsflüssigkeit aus dem Holz austreten kann und die verbrauchte Behandlungsflüssigkeit sammelt.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wässrige Behandlungsfluid ein Holzkonservierungsmittel enthält.
- 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Holzkonservierungsmittel Kupfer-, Chrom- oder Arsensalze enthält.

809851/0730

- 2 -

1 (089) 98 82 72 98 82 73 98 82 74

Mauerkircherstr. 45 · 8000 München 80 Telegramme: BERGSTAPFPATENT München TELEX: 05 24 560 BERG d

Banken: Bayerische Vereinsbank München 453 100 Hypo-Bank München 389 000 2624 Postscheck München 653 43-808

- 4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Holzkonservierungsmittel ein Natriumchlorphenolat ist.
- 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das wässrige Behandlungsfluid eine alkalische Lösung des Natriumpentachlorphenolats ist.
- 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Holz in der Zeit, in der sich das Behandlungsfluid im Holz befindet, erwärmt wird.
- 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Holz von etwa 65° C auf etwa 120° C erwärmt wird.
- 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Holz dadurch erwärmt wird, daß man das Behandlungsfluid erwärmt.
- 9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Holz mittels Dampf erhitzt wird.
- 10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Holz mittels einer zweiten Behandlungsflüssigkeit erwärmt wird.
- 11. Verfahren nach Ansprüchen 9 und/oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Behandlungsflüssigkeit Holzbehandlungs-

mittel enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe enthaltend Färbemittel, Holzerweichungsmittel, Antisplittermittel, Filmbildner, Antiflammittel, antistatische Mittel, polymerisierbare Mischungen und zusätzliche Holzkonservierungsmittel.

- 12. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Holz mit einer Säure vorbehandelt wird.
- 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vorbehandlung mit Essigsäure vornimmt.
- 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Holz dadurch vorbehandelt wird, daß man das Holz gemäß dem Verfahren nach Anspruch 1, jedoch mit heißem Wasser oder Dampf anstelle der wässrigen Behandlungsflüssigkeit behandelt.
- 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Holz mit Metallionen vorbehandelt wird, um die Zucker in dem Holz auszufällen.
- 16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Holz mit einer Lösung von Pentachlorphenol und einem niedrigsiedenden Kohlenwasserstoff oder einem chlorierten Lösungsmittel für das Pentachlorphenol vorbehandelt wird, bevor die wässrige Behandlungsflüssigkeit in den Behälter gegeben wird und wobei das Behandlungsfluid CCA-Salze enthält.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das behandelte Holz weiterhin mit Kreosot imprägniert wird.

DR. BERG DIPL. ING. STAFF DIPL.-ING. SCHWABE DR. DR. SANDMAIR

2823574

PATENTANWÄLTE
Postfach 86 02 45, 8000 München 86

5

30. Mai 1978

FOREST PRODUCTS UTILIZATION LABORATORY
State College, Missisippi 39762 / USA

Verfahren zur Holzbehandlung

Anwaltsakte 29 177

809851/0730

★ (089) 98 82 72 98 82 73 98 82 74 98 33 10 Mauerkircherstr 45 · 8000 München 80 Telegramme: BERGSTAPFPATENT München TELEX: 05 24 560 BERG d Banken: Bayerische Vereinsbank München 453 100 Hypo-Bank München 389 000 2624 Postscheck München 653 43-808

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Druckimprägnierung von Holz mit wasserverträglichen Holzbehandlungsmaterialien zur Verbesserung der Holzeigenschaften. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zum Imprägnieren von Holz, wobei wasserverträgliche Holzbehandlungsmaterialien im Holz durch Ausfällung oder chemische Bindung abgelagert werden, wobei die Wirksamkeit und andere Vorteile des Vollzell-Verfahrens kombiniert werden mit einer geringen Restflüssigkeit im Holz, die bei dem Leerzell-Verfahren erhalten wird.

Die vorliegende Erfindung kann zu den Verfahren gerechnet werden, die im allgemeinen als Leerzell-Verfahren, im Gegensatz zu Vollzell-Verfahren, bezeichnet werden. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Verfahren liegt darin, daß beim Vollzell-Verfahren die in das Holz eingebrachte Flüssigkeit nach der Imprägnierung im Holz verbleibt. Im Gegensatz dazu wird beim Leerzell-Verfahren der größte Teil des Behandlungsfluids nach der Imprägnierung aus dem Holz herausgedrückt. Die Begriffe "Voll" und "Leer" sind von der Tatsache abgeleitet, daß die Holzzellen beim Vollzell-Verfahren im wesentlichen mit den Imprägnierungsmitteln gefüllt sind, während die Imprägnierungsmittel beim Leerzellverfahren nur die Holzzellen beschichten.

Das Vollzell-Verfahren verwendet Vakuum-Druck-Imprägnierungszyklen, wobei das Holz zuerst mit Vakuum behandelt wird und dann der Behandlungsbehälter ohne Zutritt von Luft mit der Behandlungsflüssigkeit gefüllt wird. Nachdem das Holz voll mit der Flüssigkeit bedeckt ist, wird der Druck auf einen Bereich von etwa 10 Atmosphären erhöht und so die Flüssigkeit in das Holz gedrückt. Nachdem das Holz so lange behandelt worden ist, daß keine Flüssigkeit mehr aufgenommen wird, oder bis eine vorherbestimmte Absorption der Behandlungsflüssigkeit erreicht ist, wird der Druck aufgehoben und die Behandlungsflüssigkeit aus dem Behälter abgezogen. Üblicherweise wird eine kurze Behandlung im Vakuum angeschlossen um überschüssiges Fluid von der Oberfläche des Holzes zu entfernen.

Das entscheidende Merkmal des Leerzell-Verfahrens liegt darin, daß am Ende des Verfahrens der Druck verringert wird bis bzw. unterhalb des Druckes im Holz vor der Imprägnierung, so daß ein Abziehen der Behandlungsflüssigkeit aus dem Holz erreicht wird. Dies wird üblicherweise dadurch erreicht, daß man das Holz einem gewissen Druck aussetzt, bevor es mit der Behandlungsflüssigkeit zusammengebracht wird. Der anfängliche Druck wird während der Zeit aufrechterhalten, in der der Behandlungsbehälter mit der Behandlungsflüssigkeit gefüllt wird, und dann wird der Druck auf eine zweite höhere Druckstufe erhöht, um die Behandlungsflüssigkeit in das Holz gegen den Luftdruck im Innern des Holzes hineinzudrücken. Dadurch wird erreicht,

daß bei Reduzierung des Druckes sich die im Holz komprimierte Luft ausdehnt und den größten Teil der Flüssigkeit, die in das Holz hineingedrückt worden war, wieder herausdrückt. Gleiche Ergebnisse können erreicht werden, wenn man die Imprägnierung des Holzes bei oder wenig unterhalb Atmosphärendruck beginnt und dann am Ende des Verfahrens eine Vakuumbehandlung anschließt. Es ist in jedem Fall üblich, in dem Behandlungsbehälter nach der Aufhebung des Imprägnierungsdruckes ein Vakuum zu erzeugen, um die Rückgewinnung der Behandlungsflüssigkeit zu erhöhen und die Behandlungszeit zu verkürzen, in der die Flüssigkeit von der Oberfläche des Holzes tropft. Die Flüssigkeit, die aus dem Holz aufgrund des Unterschiedes zwischen dem inneren und dem äußeren Druck herausgepreßt wird, wird als "Austrittsflüssigkeit" bezeichnet.

Das Leerzell-Verfahren ist dem Vollzell-Verfahren insbesondere dann überlegen, wenn es sich um die Behandlung mit wasserverträglichen Materialien handelt, da das Holz nach der Behandlung sofort wirtschaftlich transportiert, weiterverarbeitet oder sofort verwendet werden kann, da das Holz nicht zur Entfernung der eventuell toxischen Behandlungsflüssigkeit aus dem Innern des Holzes getrocknet werden muß.

Trotz des erheblichen Vorteils, der sich bei dem LeerzellVerfahren dadurch ergibt, daß man "trockenes" Holz erhält,
hat dieses Verfahren aus einer Reihe von verschiedenen Gründen
keine praktische Anwendung bei der Imprägnierung von Holz ge-

funden. Bei der Behandlung von Holz mit wasserlöslichen Konservierungsmitteln (z.B. Chrom-, Kupfer-, Arsen-Salzen, die als CCA-Salze bezeichnet werden), kann die Austrittsflüssigkeit, die beim Leerzell-Verfahren erhalten wird, z.B. nicht wirtschaftlich wiederverwendet werden, da die Austrittsflüssigkeit wasserlösliche reduzierende Substanzen, die aus dem Holz herausgelöst worden sind, wie Hemizellulose, enthält und diese mit den CCA-Salzen unter Ausfällung eines dicken Schlammes reagieren, der wiederum die Behandlungsvorrichtung verschmutzt. Dadurch ist es unmöglich, die Austrittsflüssigkeit wieder zu verwenden, ohne sie periodisch von den unlöslichen Stoffen zu trennen. Außerdem kann die Austrittsflüssigkeit nicht als Abfallflüssigkeit verworfen werden, weil sie toxisch ist und die Gefahr der Verschmutzung der Umwelt besteht. Aus diesen und anderen Gründen, z.B. der bevorzugten Menge, in der die CCA-Salze von der Lösung extrahiert werden, ist es üblich geworden, die Nachteile zu umgehen, die sich bei der Rückgewinnung oder anderweitigen Verwendung der verbrauchten CCA-Lösungen ergeben, indem man das Vollzell-Verfahren verwendet und die im Holz zurückgehaltene Behandlungsflüssigkeit in diesem beläßt und das Holz austrocknen läßt,das bei einer Lufttrocknung mehrere Monate in Anspruch nehmen kann.

Darüber hinaus ist es schwierig neben CCA-Salzen und anderen wirksamen und üblicherweise verwendeten Holzkonservierungsmitteln in den Leerzell-Verfahren chlorierte Phenole zu ver-

wenden, insbesondere die Tetra- und Pentachlorphenole (im allgemeinen mit "PCP" bezeichnet). PCP ist nicht löslich in neutralen oder sauren Lösungen. Es ist daher notwendig, das PCP in hochsiedenden Petrochemikalien, Stoddard's Lösungsmitteln, Kerosin und ähnlichen Mitteln zu lösen, um es in eine imprägnierbare Lösung zu bringen. Das Leerzell-Imprägnierungsverfahren wird manchmal verwendet um die Zellwände mit einer Koservierungslösung zu beschichten, da die Kohlenwasserstofflösungsmittel rückgewonnen werden müssen um das Verfahren ökonomisch zu machen und um das Ausbluten der ölhaltigen Lösung zu verhindern, wodurch die Anwendung üblicher Holzendbehandlungsmittel verhindert werden würde. Obwohl der größte Teil der Behandlungslösung beim Leerzell-Verfahren vom Holz rückgewonnen wird, stellt die Menge des verbrauchten Lösungsmittels den größten Teil der Kosten der Materialien für die Imprägnierung des Holzes mit PCP dar.

Um die Kosten der ölhaltigen Lösungsmittel zu verringern, wurde das Leerzell-Verfahren durch andere Verfahren ersetzt, in denen eine niedrig-siedende Flüssigkeit als Lösungsmittel verwendet wird, die zurückgewonnen und wieder eingesetzt werden kann. In diesem Verfahren werden die niedrig-siedenden aliphatischen Kohlenwasserstofflösungsmittel für PCP nach der Imprägnierung üblicherweise verdampft, wobei der wasserunlösliche Rest des PCP im Holz verbleibt. Diese Verfahren weisen jedoch ebenfalls Nachteile auf, da hierbei teure Vorrichtungen verwendet werden, die verdampften Lösungsmittel aus Gründen der

Wirtschaftlichkeit und der Umweltverschmutzung rückgewonnen werden müssen, und darüber hinaus ist aus der Literatur bekannt, daß das Holz weniger/geschützt ist, wenn flüchtige Lösungsmittel verwendet werden. Ein weiterer Nachteil der Verwendung von niedrig-siedenden Kohlenwasserstofflösungsmitteln liegt darin, daß der erreichbare Schutz des Holzes auf der äußeren Oberfläche nicht ausreichend ist. Es wird angenommen, daß der Grund dafür darin liegt, daß während des Verdampfungsvorganges etwas von dem PCP in der Nähe der Oberfläche des Holzes verdampft wird und somit die Menge des in diesem Bereich zurückgebliebenen PCP für den Schutz des Holzes nicht mehr ausreichend ist.

Es ist weiterhin Gegenstand der Anmeldung ein verbessertes Verfahren für die Druckimprägnierung von Holz, insbesondere ein verbessertes und modifiziertes Leerzell-Verfahren zur Verfügung zu stellen, das wirtschaftlich für die Konservierung von Holz mit üblichen Holzkonservierungsmitteln z.B. CCA-Salzen und PCP verwendet werden kann.

Es ist weiterhin Gegenstand der Anmeldung, ein verbessertes Verfahren für die Druckimprägnierung von Holz mit wasserverträglichen Konservierungsmitteln zur Verfügung zu stellen, bei dem die Behandlungsmaterialien maximal im Holz zurückbehalten und die Flüssigkeiten minimal im Holz zurückbehalten werden.

Es ist weiterhin Gegenstand der Anmeldung, einen verbesserten Oberflächenschutz von Holz bei der Imprägnierung mit PCP zur Verfügung zu stellen, für den Fall, daß niedrig-siedende Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel verwendet werden.

Diese und andere erfindungsgemäße Zwecke werden durch Druckimprägnierung des Holzes mit wasserverträglichen Behandlungsmaterialien erreicht, wobei das imprägnierte Holz so lange
unter Druck gehalten wird, bis die wasserverträglichen Behandlungsmaterialien im Holz ausgefällt oder gebunden sind
und durch Verringerung des Drucks bis auf wenigstens oder
vorzugsweise unterhalb des Druckes im Holz unmittelbar vor
der Imprägnierung, so daß eine entsprechende Menge an Austrittsflüssigkeit erhalten wird. Auf diese Weise wird erreicht, daß ein Maximum der Behandlungsmaterialien im Holz
zurückbehalten wird, und die im Holz zurückgehaltene Flüssigkeit auf ein Minimum reduziert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere für die Behandlung von Holz mit CCA-Salzen geeignet, da die Austrittsflüssigkeit im wesentlichen keine Metallionen enthält und somit die Probleme, die sich bei der Rückgewinnung bzw. beim Verwerfen der gebrauchten Lösung ergeben, beseitigt sind. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß das behandelte Holz, das aus dem Behandlungsbehälter genommen wird, im wesentlichen "trocken" ist. Es kann daher sofort verwendet, transportiert oder einer weiteren Behandlung, z.B. einer Imprägnierung mit Kreosot für die Verwendung des Holzes in der Schiffahrt, zugeführt werden. 809851/0730

Da die Behandlungsmaterialien während der Druckimprägnierung in situ reagieren können, ist es möglich, Holz mit PCP zu schützen, ohne Kohlenwasserstofflösungsmittel zu verwenden. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Natriumpenta (oder Tetra) -Chlorphenolat in einer alkalischen Lösung gelöst, das Holz mit dieser Lösung imprägniert und die Lösung im Holz festgehalten, ohne daß die Flüssigkeit aus dem Holz heraustritt, bis die natürliche Acidität des Holzes eine Ausfällung des wasserunlöslichen PCP im Holz verursacht hat. Für den Fall, daß die Acidität des Holzes nicht für die Ausfällung des PCP in einer entsprechenden Menge ausreicht, kann das Holz zuerst mittels eines Leerzell-Verfahrens mit einer Säure, z.B. Essigsäure behandelt werden, bevor es mit der Natriumpentachlorphenolatlösung imprägniert wird. Es wird angenommen, daß bei der Säurebehandlung der Pentachlorphenolate zur Bildung von unlöslichen PCP-Präzipitaten in situ im Holz die Rückbehaltung des PCP und der erreichte Schutz des Holzes länger andauernd ist als der, der bei Verwendung von entweder verdampfbaren oder nicht-verdampfbaren Lösungsmitteln auf Petroleumbasis erreicht wird.

Wie erwartet, wird die Reaktion zwischen den Behandlungsmaterialien und dem Holz wesentlich beschleunigt, wenn das
Holz erwärmt wird während der Zeit, in der sich die Imprägnierungslösung im Holz befindet. Die entsprechenden Behandlungszeiten und -temperaturen sind abhängig von der
Art des Holzes, das behandelt wird, und der Art der Behandlungs-

- 13'-

flüssigkeit. Diese Daten können jedoch durch einfache Versuche schnell bestimmt werden.

Typische Daten wurden z.B. bei der Behandlung von Nadelbäumen (Southern pine) mit CCA-Salzen erhalten. Es wurde gefunden, daß z.B. eine Temperatur im Bereich von etwa 65,5 bis 121°C geeignet ist. Bei Temperaturen unterhalb der oben angegebenen ist die Reaktionsgeschwindigkeit unverhältnismäßig langsam, und bei höheren Temperaturen besteht die Gefahr der Beschädigung des Holzes. Der bevorzugte Bereich für die Behandlung von Nadelhölzern mit CCA-Salzen liegt bei etwa 82 bis 115°C, insbesondere 93 bis 100°C.

Die Behandlungszeiten variieren beträchtlich und sind abhängig von der Temperatur des Behandlungszykluses. Es wurden befriedigende Ergebnisse bei Behandlungszeiten von etwa 1 bis 7 Stunden erhalten. Es können selbstverständlich längere Behandlungszeiten angewendet werden. Diese sind jedoch im Interesse der Produktivität des Verfahrens nicht notwendig. Außerdem ist eine Verlängerung der Behandlungszeit über die Zeit hinaus nicht notwendig, bei der die gewünschten Reaktionen fast oder vollständig beendet sind.

BEISPIEL 1

30 gedarrte (Feuchtigkeitsgehalt 15%) Stöcke für den Tomatenanbau (0,035 cbm) und 15 Stöcke für den Weinanbau (0,046 cm³) aus Nadelholz (Southern pine) wurden der folgenden modifizierten Leerzellen-Behandlung mit 2,0 %iger Lösung von CCA (bezogen auf das Oxyd) unterzogen: Im Behandlungsbehälter wurde ein Unterdruck von 0,70 kg/cm² eingestellt und der Unterdruck für 5 Minuten aufrechterhalten. Danach wurde der Behälter mit der CCA-Lösung gefüllt, ohne den Anfangsdruck zu verändern. Danach wurde der Druck nach einer Periode von jeweils 5 Minuten um 0,70 kg/cm² erhöht, bis der Druck nach 45 Minuten einen Wert von 7 kg/cm² erreicht hatte. Das überschüssige Konservierungsmittel wurde entfernt, während der Druck im Zylinder auf 7 kg/cm² gehalten wurde.

Die Gesamtabsorption an CCA-Lösung in der Druckperiode betrug 0,575 g/cm³. Danach wurden die behandelten Stöcke für 1 1/2 Stunden bei einem Druck von 7 kg/cm² mit Dampf behandelt, wobei nach 1 Stunde eine maximale Temperatur von ca. 115°C erreicht wurde. Diese Temperatur wurde dann für eine 1/2 Stunde aufrechterhalten. Am Schluß der Dampfbehandlungsphase wurde eine Probe der Austrittslösung gezogen. Diese Probe wies einen pH-Wert von 3,1 auf.

Die Stöcke wurden dann einem Vakuum von 66 cm (26") Hg für

1 Stunde ausgesetzt, bevor sie aus dem Behandlungsbehälter
herausgenommen wurden und zur Bestimmung der zurückgehaltenen
Lösung gewogen wurden. Die während der Behandlung zurückgehaltene Lösung (Nettomenge) betrug 0,164 g/cm³.

Die eingesetzte Behandlungslösung und die sich nach der Behandlung der Stöcke ergebende Austrittslösung wurden analysiert. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

				Verr	Verringerung in %			
Probe	pH	CuO	Cro3	As ₂ 0 ₅	CuO	$\overline{\text{cro}^3}$	As ₂ 0 ₅	
Behandlungs- lösung	1,5	0,345	0,958	0,718	-	_	-	
Austritts- lösung	3,1	0,021	0,016	0,019	93,9	98,3	97,4	

BEISPIEL 2

Ausfällung von Kupfer und Chrom aus der sauren Kupferchromatlösung im gedarrten (Feuchtigkeitsgehalt 20 %) Nadelholz durch Dampfbehandlung, bevor die Austrittslösung abgezogen wird:

Ein gedarrtes Nadelholzstück mit einem Durchmesser von 165 mm und einer Länge von 45,7 cm wurde wie folgt imprägniert:

A) Koservierungslösung:

Es wurde eine 2,38 %ige Lösung (bezogen auf das Oxyd) von saurem Kupferchromat hergestellt, indem ein handelsübliches Konservierungskonzentrat, enthaltend 3,84 % Kupfersulfat (Anhydrid), 5,01 % Natriumdichromat (Anhydrid) und 0,20 % Chromsäure (Anhydrid) mit Wasser verdünnt wurde. Der pH-Wert der frisch zubereiteten Lösung betrug 3,4.

B) Imprägnierungsstufe:

Nachdem in dem Behandlungsbehälter für 5 Minuten ein Druck von 2,8 kg/cm² aufrechterhalten worden war, wurde der Behälter bei diesem Druck mit der Konservierungslösung gefüllt und dann wurde der Druck auf 9,84 kg/cm² erhöht. Dieser Druck wurde für 2 Stunden aufrechterhalten. Die überschüssige Konservierungslösung wurde aus dem Behandlungsbehälter abgezogen, während in dem Behälter ein Druck von 9,8 kg/cm² aufrechterhalten wurde. Am Ende der Druckbehandlungsperiode und vor dem Beginn der Behandlung mit Dampf wurde eine Probe der Austrittslösung gezogen, wobei der Druck für einen kurzen Moment ein wenig verringert wurde. Der pH-Wert der Probe der Austrittslösung betrug 3,85. Die während der Druckperiode adsorbierte Menge an Konservierungslösung betrug 0,469 g/cm³.

Danach wurde die Probe bei einer Temperatur von 100°C für 3 Stunden mit Dampf behandelt, während ein Druck von 9,8 kg/cm² im Behälter aufrechterhalten wurde. Am Ende der Dampfbehandlungsphase wurde eine Probe der Austrittslösung gezogen. Diese Lösung besaß einen pH-Wert von 5,45.

Die behandelte Holzprobe wurde dann einer Vakuumbehandlung von 66 cm Hg für 1 Stunde ausgesetzt und dann wurde die Probe aus dem Behälter herausgenommen und zur Bestimmung der zurückgehaltenen Lösungsmittelmenge (Nettomenge) gewogen. Der pH-Wert der Lösung, die während der abschließenden Vakuumbehandlung erhalten wurde, betrug 5,50. Die während der Behandlung zurück-

gehaltene Nettomenge an Lösung betrug 0,146 g/cm^3 . Die Gesamtabsorption wurde somit auf über 0,321 g/cm^3 reduziert.

Es wurde von dem behandelten Holz eine Scheibe aus der Mitte der Probe herausgeschnitten und zur Trocknung in einen Ofen gelegt, um den durchschnittlichen Feuchtigkeitsgehalt zu bestimmen. Die Feuchtigkeitsgehalt der ofengetrockneten Probe betrug 40,3 %.

Die Kupfer- und Chrommengen der behandelten Proben wurden analysiert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. In der folgenden Tabelle betrifft die Probe 1 die Ausgangsbehandlungslösung; die Probe 2 die Austrittslösung nach der Imprägnierung, jedoch vor der Dampfbehandlung, die Probe 3 die Austrittslösung nach der Imprägnierung und Dampfbehandlung und die Probe 4 die vom Holz abgezogene Lösung während der abschließenden Vakuumbehandlung.

Probe	рН	% CuO	Reduzierung von	% CrO3	Reduzierung von
1	3,40	0,717	-	1,661	-
2	3,85	0,628	12,41	1,527	8,07
3	5,45	0,014	98,06	0,027	98,37
4	5,50	0,025	96,58	0,009	99,46

Die aus diesem Beispiel nach der Behandlung und Dampfbehandlung herausgeschnittene Scheibe war vollständig von dem Konservierungsmittel getränkt.

BEISPIEL 3

Die Holzprobe wurde einer Leerzellen-Behandlung unterzogen, mit einerO,5 %igen Ba(OH)₂-Lösung vor der Behandlung mit der CCA-Lösung, um die im Holz enthaltenen Zucker auszufällen, damit diese die Austrittslösung nicht verschmutzen.

Die Analyse der Austrittslösung nach der CCA-Imprägnierungsphase ergab eine Verringerung des CuO-Gehalts von 100 % und des ${\rm CrO_3}^-$ und ${\rm As_2O_5}^-$ Gehalts von 99,56 % in der Behandlungslösung.

Es wurde so viel CCA-Konzentrat zu einem Teil der Austrittslösung hinzugegeben, bis die Konzentration an CCA bis zu
2,0 %, bezogen auf das Oxyd, betrug. Bei dieser Probe wurde
nach 2-wöchiger Lagerung im Laboratorium keine Ausfällung
festgestellt. Dies zei gt, daß die Holzzucker im Holz in beachtlicher Mengeausgefällt waren und so eine Verschmutzung der
Austrittslösung verhindert werden konnte.

BEISPIELE 4 - 6

In den Beispielen 4 bis 6 wurden Proben von Nadelhölzern (Southern pine) mit CCA-Salzen unter Veränderung der Verfahrensbedingungen, wie in der folgenden Tabelle angegeben, behandelt. In dieser Tabelle steht der "Anfangsdruck" für den Druck vor der Imprägnierung. In der Spalte "Imprägnierungsdruck" ist der Druck in dem Behandlungsbehälter, nach der Füllung des Behälters mit der Behandlungsflüssigkeit ange-

geben. Der Ausdruck "Temperatur der Dampfbehandlung (^OC)" kennzeichnet die maximal erreichte Temperatur nach einer Zeit von 1 Stunde, nachdem der Imprägnierungsdruck eingestellt worden war. Der Ausdruck "Behandlungszeit" betrifft die Zeit, in der in dem Behälter der Imprägnierungsdruck und die Dampfbehandlungstemperatur aufrechterhalten wurde.

Die anderen Spalten der Tabelle enthalten die Mengen der aktiven Bestandteile in Prozent von der Anfangsbehandlungslösung, der Austrittslösung und die Angabe der Menge der aktiven Bestandteile in Prozent, die im Holz zurückgehalten wurden. In den Beispielen 4 und 5 wurde die Temperatur im Behandlungsbehälter nicht oberhalb der Umgebungstemperatur erhöht und daher wurde hier auch keine vollständige Ablagerung der CCA-Salze innerhalb der Beobachtungszeit von 6 Stunden beobachtet. Dagegen zeigt das Beispiel 6,daß bei einer Dampfbehandlung bei einer Temperatur von 98,9°C mehr als 95 % der CCA-Salze im Holz nach einer Behandlungszeit von nur 2 Stunden abgelagert sind.

		Fortsetznuy	unten	- 28 - 21						28
& CLO & CLO ₃ & AS ₂ O ₅	0,070	0,170	0,017							
& CuO & CrO3	0,425	0,338	900'0							
AUSTRIT	0,139	960'0	0,011						•	
As ₂ 0 ₅	0,718	0,692	0,819							
& CUO & CIO3 AS205	010,1	0,962	0,904							
BEHANDI 8. CUO	0,382	0,331	0,314							
Behandlungs- zeit (Std.)	m	9	8							
Dampfibe- handlung (Oc)	keine	keine	ე _ი 6'86		ALZE	8 As 205		90,3	75,5	6,76
Imprägnie- rungsdryck (kg/cm ⁻)	7	7	7		ZURÜCKGEHALITENE SALZE	& CuO & CrO3		57,9	64,8	66,3
Beispiel Anfangs-druck 2 (kg/cm ²)	0,7	0,7	0,7		ZURÜCK	& CuO		63,6	71,1	96,5
Beispiel	4	ហ	φ.		Beispiel		:	4	Ŋ	v

BEISPIEL 7

Ein gedarrtes Nadelholzstück mit einem Druchmesser von 14,6 cm und einer Länge von 45,7 cm wurde wie folgt imprägniert:

- A) Konservierungslösung:
- 1,50 %ige technische Natriumpentachlorphenolatlösung in Wasser, Ausgangs-pH-Wert 10,3.

B) Imprägnierungsvorgang:

Das Holz wurde in einen Druckbehälter gegeben und dann wurde der Druck auf 2,1 kg/cm² Luftdruck eingestellt. Dann wurde der Behälter ohne Veränderung des Druckes mit der Konservierungs-lösung gefüllt und der Luftdruck auf 10,54 kg/cm² erhöht und für 2 Stunden aufrechterhalten.

Danach wurde die Konservierungslösung vom Holz abgezogen, während der Druck im Zylinder bei 10,54 kg/cm² gehalten wurde. Die Gesamtabsorption des Konservierungsmittels während der Druckbehandlung betrug 0,523 g/cm³.

Danach wurde das Holz für 3 Stunden bei 100°C mit Dampf behandelt, während im Zylinder ein Druck von 10,54 kg/cm² aufrechterhalten wurde. Durch eine kurzfristige Herabsetzung des Druckes am Ende der Dampfbehandlungsphase wurde eine Probe der Austrittslösung genommen. Diese Lösung besaß einen pH-Wert von 5,0. Das Holz wurde dann für 1 Stunde einem Vakuum von 66 cm Hg ausgesetztund dann aus dem Behandlungsbehälter herausgenommen und gewogen. Die zurückgehaltene Lösung

während der Behandlung (Nettogewicht) betrug 0,122 g/cm³, das bedeutet, daß die Menge der Austrittslösung 76,6 % betrug, bezogen auf die Insgesamtabsorption. Während der abschließenden Vakuumbehandlung wurde eine Probe der abgezogenen Lösung genommen und der pH-Wert bestimmt. Der pH-Wert betrug 5,15.

C) Analyse von Bohrspänen zur Bestimmung des PCP:
Es wurden drei Innenabschnitte von der Mittellinie der Probe
in 48,9° Intervallen um den Umfang herum genommen. Die Innenabschnitte wurden in 12,7 mm Segmente geteilt und auf den PCPGehalt mittels der Kalk-Glimm-Methode (lime ignition method)
untersucht. Die Analysenergebnisse sind in der folgenden
Tabelle zusammengefaßt:

Tiefe,	gem	essen ab Oberfläche	Gehalt
		(mm)	(g/cm ³)
0,0	-	12,7	0,0063
12,7	-	25,4	0,0025
25,4	-	38,1	0,0031
38,1	-	50,8	0,0025

D) Analyse des PCP-Gehalts der Ausgangs-Behandlungslösung und der Austrittslösung nach der Dampfbehandlung:

Die Proben der Ausgangs-Behandlungslösung und der Austrittslösung wurden mittels der Kalk-Glimm-Methode auf den PCP-Gehalt untersucht und die Ergebnisse sind wie folgt zusammengestellt: - 23 -24

PCP-Gehalt (%)

Ausgangs-Behandlungslösung

1,143

Austrittslösung nach der

Dampfbehandlung

0,026

Die Verringerung des PCP-Gehalts, das heißt, der im Holz zurück-gehaltene PCP-Gehalt betrug demnach 97,7 %.

E) Bestimmung der Fixierung des PCP im Holz:

a) Allgemeines Verfahren:

Es wurde eine 19,0 mm große Scheibe aus dem Mittelstück der behandelten Holzsektion herausgeschnitten. Aus dieser Scheibe wurde ein 19,0 mm breiter Streifen herausgesägt, so daß sich die Mittelseele im Zentrum dieses Streifens befand. Der äußere Rand gegenüber der Seele des Streifens wurde in einer Breite von 76,2 mm in 12,7 mm große Anteile geteilt und diese Anteile dann dem Säuretest unterworfen, und 25,4 mm Anteile wurden für die pH-Bestimmung verwertet.

b) Säurebestimmung:

Jede Probe wurde in Teile von 3,175 mm geteilt und mit 50 ml kochendem destillierten Wasser überdeckt. Die Mischung wurde für 30 Minuten geschüttelt und durch ein Whatman 541-Papierfilter gegossen. 3 ml des Filtrats wurden in ein Reagenzgläschen gegeben und mit verdünnter Salzsäure versetzt, um das evtl. vorhandene PCP auszufällen (die Empfindlichkeit dieser Methode beträgt 100 ppm).

Ergebnisse des Säuretests:

Probe	nabst	and von der	Ausfällung					
Holzo	berfl	äche (mm)	enthalten	nicht enthalten				
0,0	bis	12,7	sehr wenig					
12,7	bis	25,4		ja				
25,4	bis	38,1		ja				
38,1	bis	50,8		ja				
50,8	bis	63,5		ja				
63,5	bis	76,2		ja				

F) Feuchtigkeitsgehalt nach der Behandlung:

Eine 19 mm starke Scheibe wurde aus der Mitte der behandelten Polsektion herausgesägt und im Ofen getrocknet um den mittleren Feuchtigkeitsgehalt unmittelbar nach der Behandlung zu bestimmen. Der Feuchtigkeitsgehalt dieser Scheibe betrug 38,6 %.

BEISPIEL 8

In Beispiel 7 wurde die Acidität des Holzes lediglich durch die Verringerung des pH-Wertes der Behandlungslösung für die Ausfällung des PCP im Holz bestimmt. Das Holz wurde vor der Imprägnierung mit Pentachlorphenolatlösung mit Essigsäure mittels eines modifizierten Leerzell-Verfahrens behandelt um festzustellen, ob die erhöhte Acidität das Verfahren wirksamer macht.

Eine Probe des Nadelholzes (Southern pine) wurde in einen Behandlungsbehälter gegeben und dann wurde ein Druck von 0,7 kg/cm² eingestellt. Ohne den Druck zu verringern, wurde

eine O,8 molare Lösung Eisessigsäure in den Behälter gegeben, und der Druck wurde auf 8,4 kg/cm² erhöht und für 2 Stunden aufrechterhalten. Die Essigsäure wurde vom Holz

abgezogen, während ein Druck von 8,4 kg/cm² aufrechterhalten wurde. Das Holz wurde danach für 3 Stunden bei 98,9°C mit Dampf behandelt. Danach wurde der Druck aufgehoben und das Holz für 1 Stunde im Vakuum behandelt.

Unmittelbar nach der obigen Säurebehandlung des Holzes wurden identische Verfahrensmaßnahmen wiederholt, wobei eine 4 %ige alkalische Lösung von Natriumpentachlorphenolat als Imprägnierungslösung verwendet wurde.

Nach der Behandlung mit PCP wurde festgestellt, daß die Austrittslösung weniger als 0,008 % PCP enthielt. Dies zeigt, daß mehr als 99,8 % des PCP der Behandlungslösung im Holz abgelagert worden ist. Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurde versucht, das PCP aus dem Holz herauszuwaschen. Das Ergebnis war jedoch negativ. Es zeigte sich, daß das im Holz ausgefällte PCP nicht in bemerkbaren Mengen, das heißt, in Mengen größer als 100 ppm,bei der Behandlung des Holzes mit kochendem Wasser herausgewaschen werden konnte.

Es wurden Bohrspäne von dem behandelten Holz genommen und die im Holz in verschiedenen Tiefen abgelagerte PCP-Menge mittels der Kalk-Glimm-Methode bestimmt:

Prob	e (1	mm)	PCP (g/cm ³)
	_	12,7	0,0177
•		25,4	0,0136
25,4	-	38,1	0,0127
38,1	-	50,8	0,0123

Die obigen Beispiele 7 und 8 zeigen, daß das chemisch ausgefällte PCP fest gebunden ist und nicht herausgewaschen werden kann und wenn, dann nur in Spuren. Es hat sich also ergeben, daß diese Fixierung des PCP im Holz die Wirksamkeit der Holzkonservierung für eine verlängerte Zeit aufrechterhält.

Ein weiterer Vorteil, der sich aus der Fixierung des PCP im Holz ergibt, liegt darin, daß die mögliche Umweltverschmutzung durch das PCP entscheidend reduziert wird, wenn das PCP fest im Holz gebunden ist. Im Gegensatz zu den Ergebnissen, die man bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält, wird bei der Anwendung üblicher hochsiedender petrochemischer Lösungsmittel das PCP nicht im Holz ausgefällt, sondern es wird durch die organischen Lösungsmittel in Lösung gehalten. Dies hat zur Folge, daß das PCP über eine längere Zeit gesehen aus dem Holz entweichen kann und zwar abhängig vom Bodentyp und anderen Grundbedingungen denen das Holz ausgesetzt ist, z.B. dem Temperaturwechsel, dem Luftdruck, der Luftfeuchtigkeit und anderen Umweltbedingungen.

BEISPIEL 9

Es wurden luftgetrocknete (Feuchtigkeitsgehalt 25 %) Nadelholzzaunpfosten einer Größe von etwa 10,2 x 260 cm in einen
Druckbehälter gegeben und ein Luftdruck von 1,4 kg/cm² eingestellt. Der Druck wurde für etwa 5 Minuten aufrechterhalten
und dann wurde der Behälter mit einer CCA-Lösung (sh. Tabelle
1) gefüllt, ohne daß der Anfangsdruck aufgehoben wurde. Danach wurde der Druck auf 9,8 kg/cm² über eine Zeit von etwa
55 Minuten erhöht. Die Temperatur der CCA-Imprägnierungslösung betrug etwa 32,2°C und die Insgesamtabsorption betrug
0,503 g/cm³.

Nachdem die gewünschte Insgesamtabsorption erreicht worden war, wurde Dampf in den Behandlungsbehälter geleitet und die CCA-Lösung im Behälter auf 93,3°C innerhalb einer Zeit von 30 Minuten erwärmt. Diese Temperatur wurde für 60 Minuten aufrechterhalten. Während dieser Erwärmungsphase wurde keine Ausfällung von CCA-Salzen aus der Behandlungslösung festgestellt.

Am Schluß der Erwärmungsphase wurde die CCA-Lösung aus dem Behandlungsbehälter entfernt, ohne daß der Druck verändert wurde. Danach wurde der Druck aufgehoben, um die Austritts-lösung getrennt von der CCA-Lösung aufzufangen. Die Temperatur der Austrittslösung betrug 82,2°C. Nach Aufhebung des Druckes im Behandlungsbehälter wurde das Holz einer abschließenden Vakuumbehandlung bei 63 cm Hg für eine Zeit von 60 Minuten ausgesetzt.

Das Holz wurde aus dem Behälter herausgenommen und gewogen. Die im Holz zurückgehaltene Konservierungslösung (Nettogewicht) betrug $0.112~{\rm g/cm}^3$.

Die Analysenergebnisse bezüglich des CCA-Gehaltes vor der Behandlung, nach der Behandlung und nach dem Erwärmen und von einer Probe der Austrittslösung nach dem Erwärmen sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Lösung	рН	Metallo CuO	gehalt CrO ₃	(% bezoge	n auf Oxyd) Salz insgesamt
CCA vor der Behandlung	1,92	0,304	0,870	0,643	1,817
CCA nach der Behandlung und Erwärmen	2,03	im	wesent	lichen wi	e oben
Austrittslösung	4,18	0,008	0,017	0,022	0,047

Es wurden Innenabschnitte von der Mittellinie eines jeden Postens genommen um die zurückgehaltene Menge an Kupfer, Chrom und Arsen nach der Behandlung zu bestimmen. Die Innenabschnitte wurden in 12,7 mm Segmente zerschnitten und ähnliche Segmente wurden für die Analysen kombiniert. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefaßt:

- 25 -30

Tabelle 2

Abstand von der Oberfläche (mm)	zurückgehaltener Metallgehalt (g/cm ³ (bezogen auf Oxyd)					
	CuO	Cro3	As205	Salz insgesamt		
0,0 bis 12,7	0,0026	0,0056	0,0040	0,0122		
12,7 bis 25,4	0,0019	0,0039	0,0003	0,0062		
25,4 bis 38,1	0,0012	0,0028	0,0002	0,0042		

Das modifizierte Leerzell-Verfahren der Erfindung ist oben als Verfahren beschrieben worden, bei dem für die Imprägnierung des Holzes Natriumsalze der chlorierten Phenolate und CCA-Salze verwendet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist jedoch auch von Nutzen für die Behandlung von Holz mit anderen Holzbehandlungsmitteln, z.B. wasserverträglichen Materialien, wie Holzerweichungsmitteln, Antifleckenmitteln, Filmbildnern, Färbemitteln, flammresistente Mittel, antistatische Mittel, ausgedehnten Stabilisatoren und anderen Holzbehandlungsmitteln. Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch für das Auslaugen von Materialien aus dem Holz, z.B. Holzzuckern, geeignet bzw. dazu geeignet, die Holzzucker im Holz vor der abschließenden Konservierung auszufällen. Der pH-Wert der Behandlungsflüssigkeit kann so eingestellt werden, daß er die Zucker maximal löst und es können der Behandlungsflüssigkeit - wenn es gewünscht ist die Zucker im Holz zu fixieren - Kationen, z.B. Barium- oder Kupferkationen hinzugefügt werden, um unlösliche Zucker-Produkte zu bilden.

Das modifizierte Leerzell-Verfahren der Erfindung ermöglicht es, eine Vielzahl von Imprägnierungsfolgen vorzunehmen ohne daß man die bei dem Vollzell-Verfahren notwendigen Trocknungsstufen oder Härtungsstufen dazwischenschalten muß. Die erfindungsgemäß behandelten Proben können z.B. unmittelbar nachdem sie mit CCA-Salzen gemäß der Erfindung behandelt worden sind, mit einem ölhaltigen Konservierungsmittel behandelt werden. Der CCA-Behandlung kann sich eine PCP-Behandlung anschließen. Dadurch wird der Holzschutz erhöht und dieses Verfahren kann mit Vorteil angewendet werden, wenn aus Gründen der Umweltverschmutzung keine Arsensalze in der Behandlungsflüssigkeit vorhanden sein dürfen.

Eine weitere Modifikation des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß man CCA-Salze in den Oberflächenregionen des Holzes ablagert, während das Holz mit einer Lösung von PCP und flüssigen Kohlenwasserstoffen behandelt wird. Wenn der Druck im System aufgehoben wird, wird die CCA-Behandlungsflüssigkeit aus dem Holz durch das Verdampfen des Kohlenwasserstoffs herausgedrückt.

In den obigen Beispielen wurde die Behandlungslösung vom Holz getrennt unter Aufrechterhaltung des Imprägnierungsdruckes, und zwar vor der Zeit, in der das Holz erwärmt wurde. Dies ist nicht unbedingt notwendig und falls gewünscht, kann die Temperatur des Holzes durch Erwärmen der Imprägnierungslösung erhöht werden (z.B. durch dampfbeheizte

Wendeln) und zwar vor der Zeit, bevor die Imprägnierungslösung aus den Behandlungsbehälter abgezogen wird. In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Behandlungslösung in einigen Fällen vor der Zugabe zum Behandlungskessel erwärmt werden. Die Behandlungsflüssigkeit kann aber auch aus dem Behälter abgezogen werden, während ein ausreichender Druck aufrechterhalten wird, um den Austritt der Flüssigkeit aus dem Holz zu verhindern,und eine Dampfbehandlung oder eine Behandlung mit einer zweiten Flüssigkeit kann eingesetzt werden, um das Holz zu erwärmen. Im letzteren Fall wird die Flüssigkeit in den Behandlungsbehälter eingegeben, während ein ausreichender Druck aufrechterhalten wird, um zu verhindern, daß die Flüssigkeit aus dem Holz heraustritt. Für den Fall, daß ein heißes Wasserbad für die abschließende Behandlung verwendet wird, kann es von Vorteil sein, wasserverträgliche Holzbehandlungsmaterialien, z.B. die oben genannten Holzerweichungsmittel, Antifleckenmittel, Filmbildner, Färbemittel, Flammschutzmittel, antistatische Mittel, entsprechende Stabilisatoren und andere Holzbehandlungsmittel zu der Behandlungsflüssigkeit hinzuzufügen. Auch wenn die erste Behandlung mit PCP vorgenommen wurde kann es von Vorteil sein, verdünnte Lösungen von CCA-Salzen dem Wasser hinzuzufügen, um einen zusätzlichen Schutz der Holzoberfläche zu gewährleisten. Da die CCA-Salze fest an das Holz gebunden werden, ist dieser zusätzliche Schutz von Vorteil, um die Oberflächenregionen

des Holzes gegen den möglichen Verlust und das Auswaschen des PCP zu schützen. Diese abschließende Verfahrensstufe ist daher nicht nur dazu gedacht, die Ausfällung oder Fixierung des Konservierungsmittels im Holz zu bewirken, sondern auch um wenigstens die Oberflächeneigenschaften des Holzes zu verbessern.

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
M BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
SKEWED/SLANTED IMAGES
COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.